

Zdzisław ADAMCZYK¹, Andrzej HARAT²

¹ Silesian University of Technology, Department of Applied Geology, Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Poland

² University of Bielsko-Biala, Department of Civil Engineering, Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, Poland

ORCID / e-mail:

¹ 0000-0002-5925-4676 / zdzislaw.adamczyk@polsl.pl

² 0000-0003-3846-4495 / aharat@ath.bielsko.pl

Zakres zastosowania rozporządzenia REACH dla zeolitów

Słowa kluczowe:

zarządzanie środowiskiem, system REACH, zeolity

The scope of the REACH regulation to zeolites

Keywords:

environmental management, REACH system, zeolites

Abstract

REACH is an European Community regulation, which aims to improve the protection of human health and the environment from the risks that can be posed by chemicals. All chemical substances within the European Community (EC) territory in quantities of more than 1 Mg P.A. have to be registered by manufactures or importers, which have to submit to ECHA dossiers about each substance. The last mentioned refers to both natural as well as synthetic substances. Good example of this type of substances are zeolites. This paper presents the aspects of REACH regulation in case of zeolites production.

Zeolites are crystalline, micro porous, hydrated aluminosilicates that are built from an infinitely extending three dimensional network of $[\text{SiO}_4]^{4-}$ and $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetrahedral linked to each other by the sharing of oxygen atoms. Zeolites, thanks to their sorptive and ion-exchange properties, have a great potential in their application e.g. water and wastewater treatment (removal of ammonium ions, heavy metals, oil-derivative contaminants, radioactive compounds), adsorption processes etc. Zeolites are natural minerals (chabazite, phillipsite, morденite, clinoptilolite) but majority of zeolites used commercially are produced in synthetic processes. Natural zeolites are a substance within the meaning of REACH regulation as a consequence of mentioned substance definition given in 3rd Article of regulation. The problem of synthetic zeolites is closely connected with status of waste in the meaning of Waste Framework Directive and REACH regulation.

1. WSTĘP

Postulaty ograniczenia negatywnego wpływu substancji chemicznych na zdrowie człowieka oraz kondycję i jakość komponentów środowiska naturalnego uzyskały w ostatnich latach wsparcie wyrażone wdrażaniem (często obowiązkowo) systemów zarządzania środowiskowego. Istotnym elementem tego systemu, stanowiącym kontrolę nad obiegiem chemikaliów, zwłaszcza tych niebezpiecznych, jest rozporządzenie REACH. Akronim REACH oznacza rejestrację, ocenę, autoryzację i ograniczenie chemikaliów (ang. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Rozporządzenie zostało przyjęte przez Parlament Europejski i Radę Europejską w dniu 18 grudnia 2006 roku – Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 [Rozporządzenie 2006]. Zastąpiło ono wiele wcześniejszych aktów prawnych i jest jedną z najważniejszych zmian w zarządzaniu środowiskiem UE w historii. Zastąpiło bowiem w szczególności dyrektywę w sprawie substancji niebezpiecznych (67/548/EWG), wprowadzoną do wspólnotowego porządku prawnego w 1967 r. Jednocześnie utworzona została Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA) z siedzibą w Helsinkach, którą powołano w celu zarządzania technicznymi, administracyjnymi i naukowymi aspektami rozporządzenia, a więc *de facto* zapewnienia efektywnego działania systemu.

REACH wprowadził wymogi, dotyczące przejrzystości obiegu surowców, na bezprecedensowy poziom. Rozporządzenie opiera się na zasadzie, że przemysł powinien wytwarzać substancje w sposób umożliwiający kontrolę zdrowia ludzkiego i środowiska. Wdrożenie REACH było i jest jednym z najtrudniejszych zadań, z jakimi kiedykolwiek musiał się zmierzyć przemysł chemiczny. Rozporządzenie dotyczy wszystkich chemikaliów importowanych lub produkowanych na terytorium UE. Wszystkie substancje chemiczne produkowane lub importowane w ilości powyżej 1 Mg rocznie muszą być obowiązkowo zarejestrowane. W rezultacie rozporządzenie jest powszechnie uznawane za jeden z najważniejszych aktów prawnych, którego celem jest ochrona środowiska przed szkodliwym działaniem substancji niebezpiecznych [Kordecka 2007]. REACH można również określić jako system zarządzania środowiskowego substancjami chemicznymi.

Celem artykułu jest przedstawienie obowiązków, wynikających z systemu REACH, a także ich odniesienie do produkcji i stosowania zeolitów jako substancji zarówno naturalnych, jak i syntetycznych.

2. WYMOGI SYSTEMU REACH

Rozporządzenie REACH, jak każda norma prawna, obowiązuje w określonym czasie, dotyczy wskazanych podmiotów i danego terytorium. W konsekwencji terminologia prawnicza mówi o zakresach regulacji: terytorialnych, osobowych i czasowych [Nowacki i Tobor 2000]. Zakresy te w przypadku rozporządzenia REACH nie powinny budzić wątpliwości. Zasięg terytorialny REACH dotyczy całego obszaru Unii Europejskiej. Rozporządzenie nakłada określone obowiązki na producentów, importerów i dalszych użytkowników substancji w postaci własnej, a także w preparatach i wyrobach. Wszystkie te terminy są zdefiniowane w trzecim artykule rozporządzenia REACH. Artykuł ten zawiera słowniczek terminów prawnych, co jest bardzo częstą i użyteczną techniką legislacyjną. W efekcie kluczowe definicje terminów umieszczane są w tekście aktu prawnego, co często minimalizuje związane z nimi wątpliwości i trudności interpretacyjne.

REACH dotyczy substancji produkowanych w UE lub importowanych na obszar UE w ilości 1 Mg rocznie lub większej, przy czym nie obejmuje:

- substancji radioaktywnych;

- substancji podlegających kontroli celnej (czasowe składowanie w wolnym obszarze celnym lub składzie wolnołowym w celu powrotnego wywozu lub tranzytu);
- transportu substancji niebezpiecznych w postaci własnej lub w preparatach;
- odpadów, które nie są uważane za substancje lub preparaty;
- polimerów, które nie podlegają obecnie procedurze oceny i autoryzacji;
- wyłączeń przez państwa członkowskie wspólnoty, które są możliwe, jeśli jest to konieczne w interesie potrzeb obronności i bezpieczeństwa poszczególnych krajów członkowskich wspólnoty.

Z zastrzeżeniem powyższych wyjątków każda substancja chemiczna musi być zarejestrowana w Europejskiej Agencji Chemikaliów przez producentów i importerów z UE. Firmy spoza UE mogą fakultatywnie wyznaczyć dla obszaru UE tzw. Wyłącznego Przedstawiciela REACH, aby dokonać rejestracji. W kolejnym etapie – ewaluacji, przesłane dane rejestracyjne są badane przez ECHA pod kątem spełniania wymagań prawnych. Bardzo ważnym celem tego procesu jest również identyfikacja substancji niebezpiecznych. Substancje te, zwane substancjami wzbudzającymi szczególnie duże obawy (SVHC), wymienione w załączniku XIV do rozporządzenia REACH, mogą być dopuszczone do stosowania tylko w przypadku zezwolenia. Procedura ta ma na celu zapewnienie właściwej kontroli ryzyka stwarzanego przez substancje wzbudzające szczególnie duże obawy. Inne chemikalia, podlegające ograniczeniom na mocy rozporządzenia REACH, są wymienione w załączniku XVII.

Termin rejestracji określony w REACH uzależniony jest od zakresu tonażowego substancji oraz jej klasyfikacji do określonej grupy. ECHA wyznaczyła trzy główne terminy rejestracji chemikaliów. Na ogół są one określone na podstawie tonażu substancji, która jest produkowana lub importowana. Dla tonażu ponad 1000 Mg obowiązek rejestracji upływał 30 listopada 2010 r., dla tonażu od 100 do 1000 Mg – 31 maja 2013 r., a dla produkcji od 1 do 100 Mg – 31 maja 2018 r. Chemikalia wzbudzające większe obawy (CMR – rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość) lub toksyczne obejmował termin do 2010 r.

Ogólnie rzecz biorąc, rozporządzenie REACH odnosi się do 3 grup chemikaliów – substancji, mieszanin i wyrobów. Wszystkie te terminy zostały zdefiniowane w art. 3 rozporządzenia REACH. Zgodnie z zamieszczonymi uregulowaniami substancja została zdefiniowana jako pierwiastek chemiczny i jego związki w stanie naturalnym lub otrzymane w dowolnym procesie produkcyjnym, w tym wszelkie dodatki niezbędne do zachowania jego stabilności oraz wszelkie zanieczyszczenia, pochodzące z zastosowanego procesu, ale z wyłączeniem jakiegokolwiek rozpuszczalnika, który może być oddzielony bez wpływu na stabilność substancji. Mieszanina oznacza preparat lub roztwór, składający się z dwóch lub więcej substancji. Z kolei pod pojęciem wyrobu rozumie się przedmiot, któremu podczas produkcji nadawany jest specjalny kształt, powierzchnia lub wzór, który w większym stopniu determinuje jego funkcję niż jego skład chemiczny.

3. ZEOLITY W SYSTEMIE REACH

3.1. Zeolity jako surowiec

Zeolity to krystaliczne, mikroporowate, uwodnione glinokrzemiany, zwykle sodu lub wapnia, rzadziej potasu, magnezu, manganu, baru. Są zbudowane z nieskończonej rozciągającej się trójwymiarowej sieci tetraedrycznej $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i $[\text{AlO}_4]^{5-}$, połączonych ze sobą wspólnymi atomami tlenu [Breck 1974]. Ich cechą charakterystyczną jest występowanie wody w przestrzeniach strukturalnych, co podczas ogrzewania skutkuje wydostawaniem się pęcherzyków (pianieniem). Zeolity dzięki swoim właściwościom sorpcyjnym i jonowymiennym

mają ogromny potencjał zastosowań w inżynierii materiałów i środowiska, m.in. w oczyszczaniu wody i ścieków (usuwanie jonów amonowych, metali ciężkich, zanieczyszczeń ropopochodnych, związków radioaktywnych), produkcji sorbentów itp.

Zeolity to naturalne minerały (np. chabazyt i phillipsyt z grupy o morfologii kostkowej, mordenit o morfologii włóknistej, klinoptylolit o morfologii płytkowej). Należy zauważyć, że coraz częściej komercyjnie stosowane są zeolity wytwarzane w procesach syntetycznych. Wydobycie naturalnych zeolitów, pomimo lepszych parametrów użytkowych, jest droższe i powoduje znaczną degradację środowiska [Adamczyk i Białecka 2005]. To ostatnie wzbudziło zainteresowanie syntezą tych materiałów. Mogą być one syntetyzowane z różnych produktów odpadowych (np. popiołów lotnych) i różnymi sposobami, wśród których przeważa metoda hydrotermalna [Adamczyk i in. 2021]. W literaturze technologia syntezy zeolitów z odpadów podzielona jest na 3 etapy: początkowo następuje proces rozpuszczania Si^{4+} i Al^{3+} w materiałach odpadowych, następnie etap kondensacji jonów krzemianowych i glinowych w roztworze alkalicznym w celu wytworzenia żelu glinokrzemianowego, a potem krystalizacja żelu glinokrzemianowego do postaci kryształu zeolitu [Khummongkol i Anuwattana 2009]. Syntetyczne zeolity są produkowane od lat 50. XX wieku, a ich roczna produkcja przekracza 12 tys. Mg.

3.2. Zeolity a REACH

Zeolity naturalne są substancją w rozumieniu rozporządzenia REACH – w konsekwencji definicji substancji podanej w art. 3 rozporządzenia. W rezultacie podlegają one w pełni procedurze rejestracyjnej, w ramach której producenci lub importerzy zobowiązani są przesłać drogą elektroniczną, za pomocą systemu IUCLID, wymagane przez system REACH informacje. Dotyczą one odpowiednio właściwości fizykochemicznych, toksykologicznych i ekotoksykologicznych substancji. Ich zakres określają załączniki do rozporządzenia REACH.

Z kolei problem zeolitów syntetycznych jest ściśle związany ze statusem odpadów w rozumieniu dyrektywy ramowej w sprawie odpadów, w kontekście regulacji rozporządzenia REACH. Odpady są zdefiniowane w dyrektywie 2008/98/WE, dotyczącej odpadów [Dyrektywa 2008], jako wszelkie substancje lub przedmioty, należące do kategorii określonych w załączniku I, których posiadacz pozbywa się, zamierza się pozbyć lub do pozbycia jest zobowiązany. Odpady są wyraźnie wyłączone z zakresu REACH. Zgodnie z art. 2 rozporządzenia REACH, zgodnie z którym odpady w rozumieniu dyrektywy 2008/98/WE nie są substancją, preparatem ani wyrobem w rozumieniu art. 3 rozporządzenia.

Zakończenie statusu odpadów określa art. 6 dyrektywy 2008/98/WE. Zgodnie ze wskazanym uregulowaniem niektóre odpady tracą tego rodzaju status, w rozumieniu powyższej dyrektywy, gdy zostaną poddane odzyskowi (w tym recyklingowi) oraz eksploatacji i spełniają określone kryteria i warunki, do których zalicza się:

- substancja lub przedmiot jest powszechnie używana(y) do określonych celów;
- istnieje rynek lub popyt na taką substancję lub przedmiot;
- substancja lub przedmiot spełnia wymagania techniczne dla określonych celów oraz wypełnia obowiązujące przepisy i normy, mające zastosowanie do produktów;
- zastosowanie substancji lub przedmiotu nie będzie prowadzić do ogólnego niekorzystnego wpływu na środowisko lub zdrowie ludzkie.

Jak wspomniano wszelkiego rodzaju odpady nie są co do zasady objęte zakresem REACH. Zgodnie z art. 2 rozporządzenia materiały odpadowe, w tym odpady powstające w procesach odzysku, nie są uważane za substancje, mieszaniny lub wyroby. Jednak odpady nie są całkowicie wyłączone z zakresu REACH. Rozporządzenie obejmuje produkty z re-

cyklingu, które powstają z surowców wtórnych wydobytych z odpadów. W konsekwencji REACH ma zastosowanie do chemikaliów od momentu utraty przez materiał statusu odpadu.

Produkty, które przestały być odpadami, mogą być w niektórych przypadkach zwolnione z obowiązków nakładanych na producentów lub importerów przez REACH. Artykuł 2 ust. 7 rozporządzenia określa zwolnienie dla substancji odzyskiwanych: „Z zakresu zastosowania przepisów tytułu II, V i VI wyłącza się: (...) d) substancje w ich postaci własnej lub jako składniki preparatów lub w wyrobach, zarejestrowane zgodnie z przepisami tytułu II i odzyskiwane na terytorium Wspólnoty, jeżeli:

- substancja, która powstaje w procesie odzysku, jest taka sama, jak substancja zarejestrowana zgodnie z przepisami tytułu II; i
- informacje wymagane na podstawie art. 31 lub 32 odnoszące się do substancji, która została zarejestrowana zgodnie z przepisami tytułu II, są dostępne dla podmiotu zajmującego się odzyskiem”.

W wyniku tych rygorystycznych zasad wszystkie surowce muszą być dokładnie analizowane. Czynność ta może jednak często być zbyt kosztowna, aby była opłacalna. W przypadku, gdy zwolnienie na podstawie art. 2 ust. 7 rozporządzenia REACH nie może być zastosowane, odzyskiwana substancja musi zostać zarejestrowana, a następnie musi spełniać wszystkie obowiązki, wynikające z rozporządzenia REACH.

W konsekwencji w odniesieniu do procesu wytwarzania zeolitów syntetycznych stwierdzić należy, iż odpowiedniej procedurze rejestracyjnej podlegać będzie z całą pewnością wytworzony produkt, który zostanie uznany za wyrób w rozumieniu rozporządzenia REACH. Podlegać on będzie ujętej poprzez rozporządzenie procedurom rejestracji, oceny i udzielania zezwoleń. Problematyczne może się natomiast okazać wskazanie momentu, w którym wykorzystywany w procesie technologicznym odpad utraci tego rodzaju status i zacznie występować jako substancja odzyskana w rozumieniu rozporządzenia REACH. W takim przypadku oczywiście będzie w pełni podlegać regulacjom REACH z uwzględnieniem obligatoryjnych analiz właściwości fizykochemicznych, toksykologicznych i ekotoksykologicznych. Wydaje się, iż nie sposób określić tego faktu w sposób uniwersalny. Należy przyjąć, iż wymagać to będzie szczegółowej analizy zastosowanego procesu technologicznego. Pomocne może być również posłużenie się koncepcją ekologicznego cyklu życia produktu (LCA – Life Cycle Assessment). Głównym argumentem przemawiającym za jej zastosowaniem jest niekwestionowana uniwersalność i w rezultacie możliwość dokonania kompleksowej oceny wszelkiego rodzaju oddziaływań środowiskowych, z uwzględnieniem etapu produkcji, użytkowania oraz fazy odpadowej.

4. PODSUMOWANIE

REACH to rozporządzenie Wspólnoty Europejskiej, którego celem jest poprawa ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska przed zagrożeniami, jakie mogą stwarzać chemikalia. Wszystkie substancje chemiczne na terenie UE w ilościach powyżej 1 Mg muszą być zarejestrowane przez producentów lub importerów, którzy muszą przedłożyć Europejskiej Agencji Chemikaliów dokumentację, dotyczącą każdej substancji. Dotyczy to zarówno substancji naturalnych, jak i syntetycznych. Dobrym przykładem tego typu substancji są zeolity. Za dobre uzupełnienie analiz przeprowadzanych w ramach regulacji rozporządzenia REACH uznać należy zastosowanie metodyki środowiskowej oceny cyklu życia produktu. Pozwoli to niewątpliwie na dokonanie kompleksowej oceny środowiskowych oddziaływań określonej substancji, preparatu lub wyrobu.

LITERATURA

- Adamczyk Z., Białecka B. 2005: Hydrothermal synthesis of zeolites from polish coal fly ash. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(6), 713–719.
- Adamczyk Z., Cempa M., Białecka B. 2021. The influence of ultrasound on fly ash zeolitisation process efficiency. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Early Access: MAR 2021, DOI: 10.1080/08827508.2021.1897585.
- Breck D.W. 1974. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John Wiley and Sons, London.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
- Khummongkol P., Anuwattana R. 2009. Conventional hydrothermal synthesis of Na–A zeolite from cupola slag and aluminum sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 227–232.
- Kordecka A. 2007. Rozporządzenie REACH – lepsza ochrona zdrowia i środowiska? *Medycyna Środowiskowa*, 10, 57–61.
- Nowacki J., Tobor Z. 2000. Wstęp do prawoznawstwa. Wydawnictwo Kantor Wydawniczy Zakamycze, Kraków.
- Rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) i utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE.